

Л-934

5/x-70

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

P4-5257



В.Л. Любошиц, М.И. Подгорецкий

ПАРАДОКС ГИББСА

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

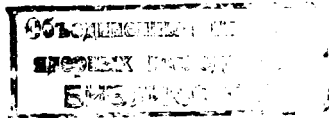
1970

P4-5257

В.Л. Любошиц, М.И. Подгорецкий

ПАРАДОКС ГИВБСА

Направлено в УФН



8426/2 45

§1. В парадоксе Гиббса сконцентрированы с предельной чёткостью наши представления о природе тождественности. Именно поэтому в течение уже многих десятилетий он является объектом пристального внимания как физиков, так и философов. К сожалению, по ряду исторических и психологических причин в обширной литературе, касающейся парадокса Гиббса, возникла необычайная путаница; существует множество различных точек зрения даже в отношении определения самого содержания парадокса, еще больший разнобой связан с попытками его решения. Поэтому для того чтобы разобраться в сути дела и выделить главное, необходимо начать с краткого изложения вещей, хорошо известных. При этом мы ограничимся анализом только термодинамической стороны вопроса.

Традиция, как будет видно ниже, — не слишком обоснованная — связывает парадокс Гиббса с особыми свойствами энтропии. Если интересоваться только изменением объема, т.е. изотермическими процессами, то энтропию разреженного идеального газа, состоящего из атомов одного типа, можно записать в виде

$$S = k N \ln V + S_0, \quad (1)$$

где N — число атомов, k — постоянная Больцмана. Важно подчеркнуть, что величина S_0 является константой только для данного рабочего тела, при переходе к другому рабочему телу она может изменяться.

Как узнать вид функции $S_0 = S_0(N)$? Для этого разделим объем V на две части V_1 и $V_2 = V - V_1$, содержащие соответственно N_1 и N_2 молекул ($N = N_1 + N_2$). Из термодинамического смысла понятия энтропии вытекает ее аддитивность по отношению к указанному разделению, т.е.

$$S(N_1 + N_2, V_1 + V_2) = S(N_1, V_1) + S(N_2, V_2). \quad (2)$$

Из (2) легко вывести общее выражение для энтропии

$$S(N, V) = N f(V/N), \quad (3)$$

где f — произвольная функция.

В интересующем нас специальном случае разреженного идеального газа $f(z) = k \ln z$, и (3) переходит в

$$S = k N \ln V / N, \quad (4)$$

т.е. $S_0 = -k N \ln N$.

Допустим, что в объеме V находится смесь двух различных газов A и B с числом атомов M и N . Хорошо известно, что такую смесь можно с помощью обратимого адиабатического процесса разделить на составляющие ее газы, причем каждый из газов не изменит своей температуры и будет по-прежнему занимать такой же объем

^{x/} Следует специально подчеркнуть, что наличие N под знаком логарифма играет принципиальную роль во всех случаях, когда рассматриваются процессы с переменным числом частиц (по этому поводу см. ^{1/}, гл. 8, а также исходную Гиббса ^{2/}, стр. 206). Строго говоря, в (4) надо добавить член βN с коэффициентом β , не зависящим от N . В дальнейшем этот член никакой роли не играет и мы его опускаем.

V . Отсюда следует, что энтропия смеси равна сумме энтропий газов A и B :

$$S = k M \ln V/M + k N \ln V/N. \quad (5)$$

Теперь можно сформулировать суть парадокса Гиббса. Представим себе два равных объема V , разделенных непроницаемой перегородкой; объемы заполнены разными газами A и B , температуры и давления газов совпадают. Тогда энтропия всей системы

$$S' = S'_A + S'_B = 2kN \ln V/N,$$

где N — число атомов каждого из газов. Удаление перегородки приводит к увеличению энтропии, связанному с необратимой диффузией. После установления равновесия каждая компонента занимает объем $2V$, ее энтропия

$$S''_A = S''_B = kN \ln 2V/N,$$

а общая энтропия

$$S'' = S''_A + S''_B = 2kN \ln 2V/N.$$

Увеличение энтропии

$$\Delta S = 2kN \ln 2 \quad (7)$$

не зависит от природы смешиваемых идеальных газов.

С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, удаление перегородки не меняет термодинамического состояния системы и не должно вызывать изменения энтропии. Используя выражение (4), легко проверить, что так оно и получается в действительности. При этом надо учесть, что без перегородки число атомов становится равным $2N$, а объем — $2V$.

Таким образом, сколь бы ни были близки по своим свойствам два различающихся газа, при их смешивании энтропия увеличивается на одну и ту же величину (7), в то время как для одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения ΔS при переходе от близких газов к одинаковым и состоит парадокс Гиббса^{х/}.

Следует отметить, что иногда (см., например,^{/4,5/}) без каких-либо оснований записывают энтропию идеального газа в виде

$$S = kN \ln V,$$

т.е. опускают член $S_0 = -kN \ln N$. Тогда удаление перегородки приводит к увеличению энтропии (7) не только для разных газов, но также и для одинаковых, хотя термодинамическое состояние системы в последнем случае не изменяется. Именно этот результат в цитируемых работах как раз и именуют парадоксом Гиббса.

Нам кажется, что речь идет не о парадоксе, а о недоразумении, которое устанется, если пользоваться правильным выражением для энтропии (4).

§2. Некоторые физики считали, что парадокс Гиббса неразрешим в рамках термодинамики. Примером могут служить Лоренц (см.^{/6/}, 872) и Ван-дер-Ваальс (см.^{/7/}, 8864,86). Последний добавлял, однако, что величина ΔS не играет какой-либо роли для достаточно близких газов, поскольку непосредственно наблюдаемые физические свойства смеси тем менее зависят от ΔS , чем ближе рассматриваемые газы друг к другу; безотносительно к тому, имеется ли скачок в величине ΔS при переходе от смешивания близких газов к одинаковым,

^{х/} Указанную формулировку можно, например, найти в работах Шредингера^{/1/} и Тамма^{/3/}. Она же по существу приведена и у Гиббса^{/2/}.

наблюдаемые физические свойства смеси изменяются при таком переходе непрерывно.

Во многих случаях такое утверждение очевидно. Например, удельный вес, электрическая поляризуемость и некоторые другие характеристики смесей почти не изменяются при смешивании изотопов. Ван-дер-Ваальс доказал это и для ряда свойств, непосредственно связанных с величиной S , таких как зависимость давления насыщенных паров от количества растворенного в жидкости вещества и т.д. Вместе с тем он ошибался, распространяя (без какого-либо обоснования) свой результат на все физические свойства без исключения. В итоге он пришел к неверному выводу, что вопрос о величине ΔS при "смешивании" одинаковых газов вообще лишен физического смысла.

Философская критика позиции Ван-дер-Ваальса дана в книге Б.М. Кедрова^{/8/}. Не прав Ван-дер-Ваальс и с чисто физической точки зрения, поскольку фактически он ограничивался только теми свойствами, которые непосредственно не связаны с природой различия между рассматриваемыми газами. Между тем свойства, имеющие прямое отношение к обсуждаемому различию, всегда существуют и именно они оказываются чувствительными к величине ΔS ^{х/}. Нельзя также согласиться с тем, что сама величина ΔS не относится к числу измеряемых. Бесспорно, что измерениями такого рода мы обычно не интересуемся, но в принципе они могут быть выполнены однозначным образом.

^{х/} В случае сильно сжатых газов учет обменного квантово-механического взаимодействия приводит к тому, что утверждение Ван-дер-Ваальса перестает быть верным даже по отношению к таким "обычным" термодинамическим свойствам, как внутренняя энергия, давление и т.д. (см. ниже).

Постепенно в литературу проникла другая точка зрения на парадокс Гиббса. На наш взгляд, в ней есть зерно истины, и мы изложим ее несколько детальней, чем это было сделано до сих пор.

Парадокс Гиббса сводится к скачку в поведении величины ΔS при непрерывном сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые газы. Возникает, однако, существенный вопрос: возможно ли фактически такое непрерывное сближение, не противоречит ли оно законам физики? Если - да, парадокс остается. Если - нет, т.е. если различия между газами могут изменяться только дискретно, парадокс исчезает: нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении параметров свойства смеси также изменяются дискретно.

Обсуждаемая точка зрения связывает решение парадокса Гиббса с тем обстоятельством, что реально имеет место как раз ситуация второго рода. Действительно, говоря о различных газах, обычно подразумевают, что их атомы отличаются друг от друга каким-либо дискретным и сохраняющимся квантовым числом (зарядом, числом нуклонов и т.д.). В этих условиях параметры, определяющие различие между газами, не могут изменяться непрерывно. Более того, в силу сохранения различающихся квантовых чисел не существует даже никакого понятия близости между рассматриваемыми газами, в интересующем нас сейчас смысле их различие следует считать абсолютным. Такое утверждение не будет казаться слишком категорическим, если учесть, что само определение понятия энтропии предполагает возможность обратимого разделения и смешивания газов, а эта возможность может быть связана только с теми свойствами газов, в отношении которых они различаются.

§3. Изложенный подход к парадоксу Гиббса ограничивается только теми случаями, когда смешиваемые газы не могут переходить друг в друга и параметры, определяющие их различие, изменяются дискретно. Если бы эти параметры могли изменяться непрерывно, скачок в поведении ΔS следовало бы считать действительно парадоксальным. Такое поведение "параметров различия" физически вполне реализуемо, но, как будет сейчас показано, величина ΔS также изменяется при этом непрерывно и не испытывает никакого скачка при переходе от близких газов к одинаковым. Указанное обстоятельство является, по нашему мнению, окончательным решением парадокса. Обсуждение причин, по которым скачок ΔS не является (или является) парадоксальным, заменяется утверждением об отсутствии какого-либо скачка.

Начнем с самого простого случая. Предположим, что в каждом из рассматриваемых объемов V находятся различные смеси газов A и B , отличающиеся друг от друга только относительными концентрациями (один объем содержит M атомов газа A и $N_1 = N - M_1$ атомов B , другой - M_2 атомов A и $N_2 = N - M_2$ атомов B). Ясно, что с термодинамической точки зрения обе смеси следует рассматривать как различные по своим свойствам рабочие тела. Ясно также, что степень близости между ними зависит только от соотношения концентраций и может изменяться непрерывно. Максимальное различие отвечает случаю, когда в одном из объемов находится чистый газ A , в другом - B , отсутствие отличия (совпадение всех свойств) достигается при равенстве относительных концентраций A и B в обоих объемах.

В общем случае удаление перегородки приводит к дополнительному перемешиванию и увеличению энтропии. Применяя соотношение (5) первый раз для двух объемов V , второй - для одного объема $2V$, получим:

$$\Delta S = k(N_1 + N_2) \ln \frac{2V}{N_1 + N_2} + k(M_1 + M_2) \ln \frac{2V}{M_1 + M_2} -$$

$$-(kN_1 \ln V/N_1 + kM_1 \ln V/M_1 + kN_2 \ln V/N_2 + kM_2 \ln V/M_2). \quad (8)$$

Как легко видеть, величина ΔS непрерывно стремится к нулю при $N_1 \rightarrow N_2$ и $M_1 \rightarrow M_2$; если $M_1 = N_2 = 0$ или $M_2 = N_1 = 0$, то $\Delta S = 2kN \ln 2$.

Для произвольных концентраций

$$0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2. \quad (9)$$

Обратимся к более интересной ситуации, когда атомы газа имеют какую-либо внутреннюю степень свободы. Для определенности будем говорить о спине, хотя все последующие результаты имеют общее значение. Пусть спин $j = 1/2$, что отвечает, в частности, газу ^3He .

С помощью "оптической накачки" можно, как известно, получить значительную поляризацию ^3He , которая сохраняется в течение длительного времени (см. напр. /8/). Пусть в объеме V находится N атомов ^3He , полностью поляризованных в некотором фиксированном направлении, во втором объеме V — столько же атомов, поляризованных в другом направлении. Не подлежит сомнению, что это — два различных по своим свойствам газа; степень их различия зависит от непрерывного параметра — угла Θ между направлениями поляризаций. Следует, поэтому, ожидать, что при смешивании будет иметь место увеличение энтропии ΔS , непрерывно зависящее от Θ . Будем считать, что время спиновой релаксации во много раз превышает характерное время диффузии. Тогда ясно, что после смешивания образуется газ, поляризованный вдоль биссектрисы угла между направлениями исходных поляризаций; степень его поляризации

$$P = \cos \Theta / 2. \quad (10)$$

Для вычисления энтропии такого газа надо определить число атомов, спины которых ориентированы вдоль и против направления поляризации ($N_1 = 2N \frac{1+P}{2}$, $N_2 = 2N \frac{1-P}{2}$) и воспользоваться соотношением (5) для объема $2V$. Если учесть, что до смешивания энтропия системы была $2kN \ln V/N$, то для величины ΔS получим выражение:

$$\Delta S = -kN(1 + \cos \Theta / 2) \ln \frac{1 + \cos \Theta / 2}{2} - kN(1 - \cos \Theta / 2) \ln \frac{1 - \cos \Theta / 2}{2}. \quad (11)$$

Легко видеть, что из (11) снова следует неравенство (9). Крайние значения достигаются при $\Theta = 0$ (исходные газы одинаковы, спиновые волновые функции атомов совпадают) и $\Theta = \pi$ (исходные газы полностью различимы, спиновые волновые функции ортогональны). Если волновые функции не совпадают и не ортогональны, величина ΔS принимает промежуточные значения, непрерывно изменяясь вместе с изменением $\cos \Theta / 2$.

Принципиально важным является то обстоятельство, что при выводе соотношения (11) мы рассматривали газ с поляризацией \vec{P} как смесь двух газов, полностью поляризованных вдоль и против вектора \vec{P} . Дело в том, что если с помощью полупроницаемого фильтра адиабатически разделить частично поляризованный газ именно на такие компоненты, энтропия газа после разделения не изменится. Это и дает нам право пользоваться формулой (5) для смеси двух разнородных газов. При использовании же любых других фильтров происходит необратимое изменение спинового состояния газа, в результате которого энтропия увеличивается. При этом формула (5) уже не дает истинного значения энтропии газа до разделения.

§4. Для произвольного статистического ансамбля детальное обоснование процедуры вычисления энтропии было дано фон Нейманом (см. /10/, гл. 5). В соответствии с /10/ энтропию идеального газа со спиновой матрицей плотности $\hat{\rho}$ можно представить в виде

$$S = -kN \text{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} + kN \ln V. \quad (12)$$

Здесь $\text{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \sum_{i=1}^{2j+1} \rho_i \ln \rho_i$, где j - спин, ρ_i - собственные значения матрицы плотности $\hat{\rho}$. Согласно (12), энтропия S представляет собой сумму энтропий $(2j+1)$ газов, спиновые состояния которых описываются собственными функциями матрицы $\hat{\rho}$. При этом справедливо неравенство фон Неймана:

$$\text{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \geq \sum_i \rho_{ii} \ln \rho_{ii}, \quad (13)$$

где ρ_{ii} - диагональные элементы матрицы плотности в произвольном представлении (знак равенства соответствует $\rho_i = \rho_{ii}$). Из соотношения (13) непосредственно следует, что при измерении (фильтрации) энтропия газа не изменяется только в том случае, когда собственные функции, характеризующие измерительный прибор (фильтр), совпадают с собственными функциями матрицы плотности. Если же такое совпадение не имеет места, энтропия при измерении (фильтрации) обязательно увеличивается.

Пусть в объеме V находится газ, содержащий N атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{\rho}^{(A)}$, а в другом таком же объеме, определенном от первого непроницаемой перегородкой, находится газ, содержащий N таких же атомов в спиновом состоянии с матрицей плотности $\hat{\rho}^{(B)}$. После полного перемешивания в объеме $2V$ матрица плотности будет иметь вид

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}). \quad (14)$$

С учетом (13) изменение энтропии после перемешивания можно записать:

$$\Delta S = kN \left[\text{Sp} \left(\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)} \right) \ln \frac{\hat{\rho}^{(A)} + \hat{\rho}^{(B)}}{2} - \text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} - \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} \right]. \quad (15)$$

Рассмотрим важный частный случай, когда A и B отвечают чистым ансамблям со спиновыми функциями $\Psi^{(A)}$ и $\Psi^{(B)}$. Для чистых состояний одно из собственных значений матрицы плотности равно 1, остальные - нулю. Следовательно, в формуле (15) мы должны положить $\text{Sp} \hat{\rho}^{(A)} \ln \hat{\rho}^{(A)} = \text{Sp} \hat{\rho}^{(B)} \ln \hat{\rho}^{(B)} = 0$. Решая далее стандартную задачу об определении собственных значений эрмитовской матрицы плотности $\hat{\rho}$, мы получим

$$\rho_1 = \frac{1}{2} (1 + |\langle \Psi^{(A)} | \Psi^{(B)} \rangle|), \quad \rho_2 = \frac{1}{2} (1 - |\langle \Psi^{(A)} | \Psi^{(B)} \rangle|), \quad \rho_3 = \rho_4 = \dots = \rho_{2j+1} = 0. \quad (16)$$

Собственным значениям ρ_1 и ρ_2 соответствуют собственные функции

$$\hat{\rho}^{(A)} = \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{P}^{(A)}), \quad \hat{\rho}^{(B)} = \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{P}^{(B)}), \quad \hat{\rho} = \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{P}),$$

где $\vec{\sigma}$ - векторный оператор Паули, $\vec{P}^{(A)}$ и $\vec{P}^{(B)}$ - векторы поляризации газов, $\vec{P} = \frac{1}{2} (\vec{P}^{(A)} + \vec{P}^{(B)})$. При этом, если $|\vec{P}^{(A)}| = |\vec{P}^{(B)}| = 1$, из общей формулы (15) сразу следует (11).

$$|\Psi_1\rangle = \frac{|\Psi^{(A)}\rangle + |\Psi^{(B)}\rangle e^{i\eta}}{\sqrt{2(1 + |\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|)}} , \quad |\Psi_2\rangle = \frac{|\Psi^{(A)}\rangle - |\Psi^{(B)}\rangle e^{i\eta}}{\sqrt{2(1 - |\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|)}} , \quad (17)$$

где $\eta = \arg \langle\Psi^{(B)}|\Psi^{(A)}\rangle$.

Подставляя (16) в (15), мы приходим к соотношению

$$\Delta S = -kN(1 + |\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|) \ln \frac{1 + |\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|}{2} - \quad (18)$$

$$-kN(1 - |\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|) \ln \frac{1 - |\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|}{2} .$$

При $|\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle| = 1$ величина $\Delta S = 0$, в случае ортогональности волновых функций величина $\Delta S = 2kN \ln 2$. При промежуточных значениях $|\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|$ выполняется неравенство $0 < \Delta S < 2kN \ln 2$. Подчеркнем, что выражение (12) справедливо при любом значении спина (и вообще для внутренних степеней свободы любой природы). Если спин равен 1/2, то $|\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle| = \cos \Theta / 2$, и соотношение (18) эквивалентно (11).

Вернемся к общему выражению (15). Легко видеть, что в случае коммутирующих матриц плотности мы получим формулу типа (8). Для одинаковых газов

$$\hat{\rho}^{(A)} = \hat{\rho}^{(B)} \quad (19)$$

и величина $\Delta S = 0$. Критерием полной различимости газов является выполнение матричного равенства

$$\hat{\rho}^{(A)} \cdot \hat{\rho}^{(B)} = 0. \quad (20)$$

При этом изменение энтропии $\Delta S = 2kN \ln 2$. Можно показать, что изменение энтропии ΔS , определенное по формуле (15), всегда удовлетворяет неравенству (9). При этом указанные выше условия достижения минимального и максимального значений ΔS являются не только достаточными, но и необходимыми.

§5. Традиционный подход к парадоксу Гиббса метафизичен, поскольку смешиваемые газы считаются либо полностью различными, либо полностью тождественными. Соответственно этому полагают, что их можно полностью разделить или же разделение абсолютно неосуществимо. Никакие промежуточные ситуации не рассматриваются. Такая точка зрения не соответствует действительности, поскольку имеются состояния, различающиеся (либо совпадающие) только частично. В частности, если атомы рассматриваемых газов описываются суперпозициями по некоторому внутреннему квантовому числу, то мерой различия как раз является степень неортогональности $|\langle\Psi^{(A)}|\Psi^{(B)}\rangle|$. В этих условиях "разделяемость" газов также перестает быть абсолютной: любой фильтр, выделяющий одно из состояний, в некоторой мере — определяемой степенью неортогональности — "захватывает" и атомы второго типа (см. также /10/, гл. 5). Обычно предполагается, что не существует обратимых процессов, переводящих газы А и В друг в друга. Напротив, в рассматриваемых нами случаях такие процессы заведомо существуют (состояние поляризации можно обратимо изменять с помощью соответствующих магнитных полей).

Таким образом, решение парадокса Гиббса связано с переходом от абсолютизированного взгляда на природу тождественности и различимости к более широкому взгляду, согласно которому эти понятия отражают только предельные случаи общей ситуации, когда рассматриваемые газы частично различимы и частично неразличимы^{x/}.

Заметим, что указанный подход к квантово-механической тождественности не является общепринятым. Вот слова Вайскопфа, в которых с предельной ясностью изложена обычная точка зрения: "... квантовая механика породила концепцию идеальной тождественности. Два атома находятся либо в одном и том же квантовом состоянии и тогда они тождественны; либо в разных квантовых состояниях и тогда они полностью различны. Непрерывный переход между тождественностью, сходством и различием исчез (подчеркнуто нами)"^{/14/}. На примере парадокса Гиббса можно, как нам кажется, убедиться, что такая крайняя формулировка не может считаться вполне правильной.

§6. Выше уже отмечалось, что Ван-дер-Ваальс пытался решить парадокс Гиббса, опираясь на некоторые специфические свойства энтропии, в частности, на "ненаблюдаемость" величины ΔS . Сходным

^{x/} Следует заметить, что аналогичная точка зрения была уже высказана ранее в ряде работ А. Ланде (см., например, /11,12,13/). К сожалению, в этих работах содержатся грубые физические ошибки, относящиеся к самой сути вопроса. В частности, исходя из ошибочных физических предпосылок, А. Ланде использует неправильное выражение для величины ΔS - по виду сходное с (18), но содержащее $|\langle \Psi^{(A)} | \Psi^{(B)} \rangle|^2$ вместо $|\langle \Psi^{(A)} | \Psi^{(B)} \rangle|$, и приходит к выводу об отсутствии самого понятия энтропии смеси, если количества смешиваемых газов не одинаковы и т.д.

образом особая роль энтропии явно и неявно предполагается в большинстве работ, посвященных анализу парадокса Гиббса. Мы придерживаемся противоположной точки зрения и считаем, что парадокс Гиббса связан с энтропией, главным образом, исторически и может быть в действительности сформулирован совершенно независимо от этого понятия.

Действительно, выведенное ранее соотношение (8) очевидным образом относится не только к энтропии, но и к любой другой аддитивной функции состояния. В частности, для внутренней энергии также можно записать (при фиксированной температуре)

$$U = N\phi(V/N). \quad (21)$$

Поэтому, если в одном из двух равных объемов V находится N атомов идеального газа A , а в другом - столько же атомов газа B , то до смешивания внутренняя энергия системы

$$U' = 2N\phi(V/N).$$

После смешивания каждый из газов занимает объем $2V$, а полная внутренняя энергия смеси U'' равна сумме внутренних энергий компонент. Поэтому в случае изотермического перемешивания

$$U'' = 2N\phi(2V/N),$$

т.е. имеет место изменение

$$\Delta U = 2N\{\phi(2V/N) - \phi(V/N)\}. \quad (22)$$

не зависящее от степени близости смешиваемых газов. С другой стороны, в случае одинаковых газов использование (21) приводит к

$$\Delta U = 2N\phi(2V/2N) - 2N\phi(V/N) = 0.$$

В логическом плане указанная ситуация ничем не отличается от парадокса Гиббса, хотя понятие внутренней энергии не имеет никакого отношения к энтропии и никак не связано со вторым началом термодинамики. Следует, правда, отметить, что для разреженных идеальных газов введенная нами функция ϕ оказывается константой и скачок в величине внутренней энергии $\Delta U = 0$. Однако в интересующем нас сейчас отношении это обстоятельство не является существенным. Если от разреженных идеальных газов перейти к газам настолько плотным, чтобы начало играть заметную роль квантовомеханическое вырождение (см., например, /15/, 855), то $\phi \neq \text{const}$ и величина ΔU оказывается конечной^{x/}.

Так же как и в случае энтропии скачок в изменении внутренней энергии при переходе от одинаковых газов к различающимся отсутствует, если ввести непрерывный параметр близости газов, например, степень неортогональности суперпозиций $|\langle \Psi^{(A)} | \Psi^{(B)} \rangle|$. При этом формула для ΔU (аналогичная формуле (18) для изменения энтропии) будет иметь вид:

$$\Delta U = N(1+x)\phi\left(\frac{2V}{N(1+x)}\right) + N(1-x)\phi\left(\frac{2V}{N(1-x)}\right) - 2N\phi(V/N), \quad (23)$$

где $x = |\langle \Psi^{(A)} | \Psi^{(B)} \rangle|$.

Легко видеть, что при $x=1$ величина $\Delta U=0$, а при $x=0$ выражение (23) совпадает с (22). В интервале $0 < x < 1$ величина ΔU принимает промежуточные значения.

^{x/} По существу именно этот парадокс упомянут в работе Эйнштейна (см./16/, стр. 488).

Для реальных газов внутренняя энергия будет зависеть не только от температуры (кинетическая энергия атомов), но и от среднего расстояния между атомами (потенциальная энергия). Последняя часть включает в себя также так называемую обменную энергию, связанную с добавочным квантовомеханическим взаимодействием между тождественными атомами.

При смешивании даже очень близких, но все же различающихся атомов (например, изотопов) среднее расстояние между идентичными атомами увеличивается, что приводит к изменению обменного взаимодействия и внутренней энергии смеси. Поэтому при адиабатическом смешивании сколь угодно близких газов имеет место конечный скачок температуры, отсутствующий при "смешивании" идентичных газов. Итак, снова парадокс, сходный с парадоксом Гиббса.

При желании можно было бы указать еще несколько парадоксов такого рода. Наиболее глубокий из них вообще не связан с термодинамикой и может быть сформулирован для системы, содержащей всего лишь две частицы. Если частицы одинаковы, волновая функция системы должна быть симметризована, в случае разных частиц волновая функция произвольна. Отсюда, как известно, следует, что поведение системы сколь угодно близких частиц резко отличается от поведения системы тождественных частиц.

Все указанные парадоксы сходны по своей природе с парадоксом Гиббса. Если свойства рассматриваемых газов или частиц могут изменяться только дискретно, ситуацию нельзя считать парадоксальной: дискретное изменение причин приводит к дискретному изменению следствий. Парадоксы имели бы место, если бы поведение изменялось скачком при непрерывном изменении "параметров близости"; однако в этом случае и поведение изменяется непрерывно. Для внутренней энергии это было показано выше. В отношении скачка температуры (и давления)

при смешивании реальных газов такой же вывод следует из аналогичных рассуждений. Что касается системы двух частиц, то ее свойства также непрерывно изменяются в зависимости от степени неортогональности состояний, отвечающих рассматриваемым частицам. При этом совпадающие состояния ведут себя как тождественные частицы, ортогональные – как различные частицы; в общем случае характер поведения промежуточный. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работах^{/17,18/}.

Л и т е р а т у р а

1. Э. Шредингер. "Статистическая термодинамика". И.Л. (1948).
2. Дж.В. Гиббс. "Термодинамические работы". ГИИТТЛ (1950).
3. И.Е. Тамм. УФН, 6, 112 (1926).
4. В.К. Семенченко. "Избранные главы теоретической физики". Учпедгиз (1960).
5. А.Г. Самойлович. "Термодинамика и статистическая физика". ГИТТЛ (1955).
6. Г.А. Лоренц. "Лекции по термодинамике". ОГИЗ (1946).
7. Я.Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм. "Курс термостатики". ОНТИ (1936).
8. Б.М. Кедров. "Парадокс Гиббса", "Наука" (1969).
9. W.A. Fitzsimmons, G.K. Walters. Phys. Rev. Lett., 19, 943 (1967).
10. Фон Нейман. "Математические основы квантовой механики", Издательство "Наука" (1964).
11. A. Lande "Foundation of Quantum Theory", Yale Univer. Press (1965).
12. A. Lande "From Dualism to Unity in Quantum Physics", Cambridge (1960).
13. A. Landé "New Foundations of Quantum Mechanics", Cambridge (1965).
14. V.F. Weiskopf, CERN Courier 9, 295 (1969).
15. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. "Статистическая физика", Издательство "Наука" (1964).

16. А. Эйнштейн. "Собрание научных трудов", т. 3, издательство "Наука" (1966).
17. В.Л. Любошиц. Сообщение ОИЯИ, P2-4631, Дубна, 1969.
18. В.Л. Любошиц, М.И. Подгорецкий. ОИЯИ P2-5063, Дубна, 1970.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 июля 1970 года.